

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/042370 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G01N 5/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/AT2003/000334**

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. November 2003 (06.11.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
A 1674/2002 7. November 2002 (07.11.2002) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **AVL LIST GMBH [AT/AT]; Hans-List-Platz 1, A-8020 GRAZ (AT)**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KREML, Peter [AT/AT]; Äussere Ragnitz 97, A-8047 KAINBACH (AT)**

KRISPEL, Ferdinand [AT/AT]; Dorfstrasse 18, A-8142 WUNDSCHUH (AT).

(74) Anwalt: **BABELUK, Michael; Mariahilfer Gürtel 39/17, A-1150 WIEN (AT)**.

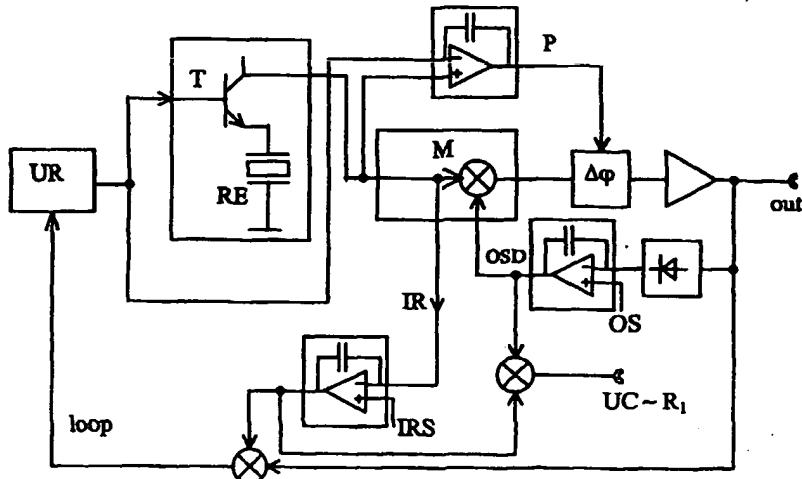
(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT (Gebrauchsmuster), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW)**.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **METHOD FOR DETERMINING PHYSICAL OR CHEMICAL PARAMETERS OF A THIN MATERIAL LAYER**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG PHYSIKALISCHER ODER CHEMISCHER PARAMETER EINER DÜNNEN MATERIALSCHICHT**



(57) Abstract: The invention relates to a method for determining physical or chemical parameters of a thin material layer on a piezoelectric resonator. The inventive method consists in measuring resonance frequency and/or resonator attenuation, at least one value proportional to the resonator excitation (excitation level), preferably the resonator current or the dissipated power thereof being set to a predefinable value. The resonance frequency and/or the attenuation are recorded in accordance with said proportional value of the resonator excitation. In the preferred embodiment, the resonator is made of GaPO₄ material.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter einer dünnen Materialschicht auf einem piezoelektrischen Resonator, wobei die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung des Resonators gemessen wird, wobei zumindest eine zur Resonatoranregung (drive level) proportionale Größe, vorzugsweise der Resonatorstrom oder die Verlustleistung des Resonators auf einen vorgebbaren

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/042370 A1



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter einer dünnen Materialschicht

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter einer dünnen Materialschicht auf einem piezoelektrischen Resonator, wobei die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung des Resonators gemessen wird, wobei zumindest eine zur Resonatoranregung (drive level) proportionale Größe, vorzugsweise der Resonatorstrom oder die Verlustleistung des Resonators auf einen vorgebbaren Wert eingestellt wird.

Zur Durchführung derartiger Messverfahren werden sogenannte Kristallmikrowaagen verwendet, bei welchen ein piezoelektrischer Resonator mit einer dünnen Schicht beladen wird. Dabei können Stoffe mit Dicken von wenigen Moleküllagen auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht werden. Bei bekannten Systemen wird hauptsächlich die Frequenz als Messgröße verwendet. Erweiterte Systeme benutzen auch noch die Dämpfung des Resonators zur Charakterisierung der Schicht.

Kristallmikrowaagen sind zur Bestimmung sehr kleiner Massen im Bereich von Nanogramm entwickelt worden und funktionieren meist auf Schwingquarzbasis. Das Prinzip einer Kristallmikrowaage ist in Fig. 1 dargestellt. Die ersten Mikrowaagen wurden zur Dickenmessung von Schichten eingesetzt. Dabei wird ein piezoelektrischer Resonator RE, vorzugsweise Quarz, mit einer dünnen Materialschicht MS, wie zum Beispiel eine Metallschicht, beaufschlagt (z.B. bedampft oder besputtert). Nach Sauerbrey Günter, Z. Phys. 155 (1959), 206-222 kommt es durch die zusätzliche Massenbeladung zu einer Verschiebung der ursprünglichen Resonanzfrequenz f_R des Resonators.

$$\Delta f_R = -C \Delta m' = -\frac{2f_R^2}{\sqrt{\rho c_{\text{eff}}^D}} \Delta m' \quad \text{mit } \Delta m' = \rho_z d \quad (1)$$

Dabei wird ein linearer Zusammenhang zwischen einer zusätzlichen Massenbeladung $\Delta m'$ und der daraus resultierenden Frequenzverschiebung Δf_R vorausgesetzt. Die Dichte ρ und die effektive elastische Konstante c_{eff}^D sind Materialkonstanten des Resonators. Die zusätzliche Schicht ergibt sich aus der Beziehung $\Delta m' = \rho_z d$, wobei ρ_z die Dichte und d die Dicke der Schicht ist.

In den letzten Jahren hat sich eine neue Anwendung auf der Basis von Mikrowaagen herauskristallisiert. In zunehmendem Maße werden Flüssigkeitszellen verwendet, wobei die Oberfläche des Resonators mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm überzogen wird. Dadurch können die Eigenschaften der Flüssigkeit, aber insbesondere Reaktionen der Flüssigkeit mit anderen Substanzen, wie sie z.B. in der

Immunologie auftreten, charakterisiert werden. Durch die viskose Schicht wird der Resonator stärker gedämpft als bei der normalen Schichtdickenbestimmung, so dass zur Bestimmung der Resonanzfrequenz neue Systeme herangezogen werden mussten, da die bisher verwendeten Oszillatoren bei starken Dämpfungen nicht funktionieren.

Weiters hat sich herausgestellt, dass die Gleichung (1) nur unter ganz bestimmten Bedingungen gilt (dünne, steife Schichten) und es wurden zahlreiche Modifikationen vorgeschlagen. In einigen Formeln kam als zusätzliche Größe (außer der Resonanzfrequenz, bzw. deren Änderung) die Dämpfung des Resonators dazu. Allerdings gibt es nur wenige Systeme, wie z.B. in der US 6,006,589 A geoffenbart, welche diese Messgröße auch wirklich erfassen. Dabei werden beispielsweise Dämpfung und Resonanzfrequenz aus einer abklingenden Schwingung erzielt.

Ältere Messverfahren auf Oszillatorkbasis werden nur in einfachen Fällen angewendet, da die Dämpfung bei Flüssigkeitsmikrowaagen oft so hoch ist, dass herkömmliche Oszillatoren die angeregte Schwingung nicht genügend stützen können.

Aufgabe der Erfindung ist es, ausgehend von den bekannten Verfahren zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter einer dünnen Materialschicht auf einem piezoelektrischen Resonator ein effizientes, kostengünstiges Messverfahren vorzuschlagen, welches insbesondere auch in Flüssigkeiten eingesetzt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung in Abhängigkeit der zur Resonatoranregung proportionalen Größe aufgezeichnet wird.

Im Unterschied zu bekannten Messverfahren mit piezoelektrischen Resonatoren, bei welchen die Amplitude des Resonators konstant gehalten wird (wie beispielsweise in der WO 00/55613 A1 oder der US 4,788,466 A beschrieben), wird bei der Erfindung die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung beispielsweise während der Beladung des Resonators als Funktion der Resonatoranregung oder der Verlustleistung des Resonators aufgezeichnet und zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter der Materialschicht auf dem piezoelektrischen Resonator herangezogen.

Es wird somit zu den bereits bisher verwendeten Messgrößen Resonanzfrequenz, Dämpfung und deren zeitlicher Verlauf ein zusätzlicher Messparameter, nämlich der funktionale Zusammenhang zwischen einer veränderlichen Resonatoranregung und der Resonanzfrequenz bzw. Dämpfung, eingeführt. Die Größen Reso-

nanzfrequenz und/oder Dämpfung können dann in Abhängigkeit unterschiedlicher Werte der Verlustleistung des Resonators oder des Resonatorstroms z.B. als Kurvenschar aufgezeichnet werden. Eine besonders vorteilhafte Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich dann, wenn der Resonator in Kontakt mit einer Flüssigkeit eingesetzt wird.

Der Resonator wird bevorzugt mit einem amplitudengeregelten Oszillator betrieben, wobei entweder die Verlustleistung des Resonators oder der Resonatorstrom konstant gehalten und die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung des Resonators aufgezeichnet wird. Statt der meist verwendeten Oszillatorschaltungen, welche nur eine ungenügende oder gar keine Amplitudenkonstanz aufweisen, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt auf amplitudengeregelte Schaltungen zurückgegriffen. Mit dieser Regelung wird üblicherweise der Strom durch den Resonator auf einen bestimmten Wert eingestellt.

Alternativ zum Strom kann auch die Verlustleistung am Resonator geregelt werden. Eine von diesen Einstellungen wird dann über einen Messvorgang konstant gehalten, auch wenn sich Frequenz und Dämpfung ändern. Nach durchgeführter Messung kann die Leistung oder der Strom des Resonators verändert werden und mit der neuen Belastung ein weiterer Messvorgang gestartet werden, so dass sich Frequenz- und Dämpfungsverlauf, abhängig von der eingestellten Resonatoranregung (Leistung oder Strom), bestimmen lassen (= DLD drive level dependence).

Besonders vorteilhaft ist es, wenn der piezoelektrische Resonator während eines Messvorganges, vorzugsweise in rascher zeitlicher Abfolge, mit unterschiedlichen Werten für den Resonatorstrom oder die Verlustleistung betrieben wird. Beispielsweise kann während des Beladungsvorgangs des Resonators oder zu bestimmten ausgewählten Zeitpunkten der Resonatorstrom stufenweise erhöht oder abgesenkt werden und in Abhängigkeit des jeweils eingestellten Resonatorstroms die Resonanzfrequenz und/oder Dämpfung gemessen werden (siehe Fig. 5).

Gemäß einer alternativen Variante des erfindungsgemäßen Messverfahrens können gleichzeitig mehrere Resonatoren verwendet werden, welche unter ansonsten weitgehend identen Messbedingungen mit unterschiedlichen Werten für den Resonatorstrom oder die Verlustleistung betrieben werden. Jeder Resonator liefert eine eigene Messkurve, welche in Summe die anhand der Fig. 4 beschriebene Kurvenschar ergeben.

Im idealen Falle ist die Ausgangsfrequenz eines Oszillators gleich der Resonanzfrequenz des Resonators. Infolge der Beladung einer Kristallmikrowaage kommt es gemäß Gleichung (1) zur Änderung der Resonanzfrequenz und dadurch auch

zur Änderung der Arbeitsfrequenz des Oszillators. Der nicht ideale Verstärker im Oszillatorkreis ändert damit auch den Phasenzusammenhang zwischen seinem Eingang und Ausgang. Da in einer Oszillatorschleife der Phasendurchlauf insgesamt ein ganzzahliges Vielfaches von 360° sein muss, reagiert der Resonator bei der geringsten Phasenänderung mit einer kompensierenden Phasenänderung, so dass durch den Phasenoffset im Resonator auch die Frequenz etwas verschoben wird, mit welcher der Oszillator arbeitet. Die neue Ausgangsfrequenz ist dadurch nicht mehr die Resonanzfrequenz des Resonators sondern weicht davon je nach verwendeter Elektronik und Resonatorgüte ab. Zusätzlich zur Frequenzänderung wird die Dämpfung verfälscht, da aufgrund der Phasenänderung am Resonator, die Frequenz nicht mehr am Punkt der minimalen Impedanz des Resonators bestimmt wird. Da die Güte des Resonators aufgrund der Dämpfung bei der Beladung mitgeändert wird, kann der Fehler in der Bestimmung der Resonanzfrequenz bei starken Beladungen (große Resonanzfrequenzverschiebung und hohe Dämpfung) ziemlich groß werden.

In einer Weiterbildung der Erfindung wird daher vorgeschlagen, dass die durch die Materialschicht verursachte Phasenänderung am Resonator gemessen und mit diesem Messwert die Oszillatorkreisfrequenz auf die Resonanzfrequenz des Resonators geregelt wird. Dabei wird die Phaseninformation einem Phasenstellelement zugeführt, um die Phasenänderung am Resonator genau zu kompensieren. Diese Phasenregelschleife sorgt dafür, dass auch bei starker Beladung der Kristallmikrowaage die Oszillatorkreisfrequenz direkt mit der Resonanzfrequenz des Resonators übereinstimmt. Außerdem wird dadurch der Resonator immer in der Nähe seines Impedanzminimums betrieben, sodass die Dämpfung mit dem Absolutwert der minimalen Impedanz des Resonators korreliert.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von zum Teil schematischen Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 das Prinzip einer Kristallmikrowaage sowie

Fig. 2 das Funktionsprinzip eines amplitudengeregelten Oszillators, wobei zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Resonatorstrom konstant gehalten wird,

Fig. 3 eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei welcher die Verlustleistung des Resonators konstant gehalten wird,

Fig. 4 ein Diagramm eines Messbeispiels, welches den zeitlichen Verlauf der Resonanzfrequenz R und der Dämpfung D in Abhängigkeit unterschiedlicher Werte für den Resonatorstrom zeigt, sowie

Fig. 5 In einem weiteren Diagramm die Resonanzfrequenz R und die Dämpfung D als Funktion des Resonatorstroms I zum Zeitpunkt t_1 des Messbeispiels gemäß Fig. 4.

Das in Fig. 1 dargestellte Prinzip einer Kristallmikrowaage wurde bereits eingangs beschrieben.

Fig. 2 zeigt eine Ausführungsvariante eines Schaltbildes zur Durchführung des erfindungsgemäßen Messverfahrens. Die Spannung U_R wird dem Resonator RE und dem Strom-Spannungswandler T zugeführt. Die dem Resonatorstrom proportionale Spannung IR wird nach dem Durchlaufen des Multiplizierers M und des Phasenstellgliedes $\Delta\phi$ mit der Ausgangssollspannung OS verglichen. Dem Multiplizierer M wird das Fehlersignal OSD zugeführt, so dass die Ausgangsspannung out immer der Ausgangssollspannung OS entspricht. Die Resonatorspannung UR und die zum Resonatorstrom proportionale Spannung IR werden über den Phasenkomparator P und das Phasenstellglied $\Delta\phi$ in Phase gehalten, so dass der Oszillator immer auf der exakten Serienresonanz des Resonators RE arbeitet. Die dem Resonatorstrom proportionale Spannung IR wird mit dem Sollwert IRS verglichen. Die Spannung UR wird über die Rückkopplung loop so eingestellt, dass die dem Resonatorstrom proportionale Spannung IR auf dem eingestellten Sollwert IRS gehalten wird. Wird der Sollwert IRS verändert, z.B. mit Hilfe eines Potentiometers, kann ein anderer Resonatorstrom gewählt werden. Dieser wird wieder während des Messvorgangs konstant gehalten.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsvariante des Schaltbildes nach Fig. 2, bei der die Verlustleistung des Resonators als Regelgröße verwendet wird. Die Schaltung wird dazu um einen Multiplizierer $M1$ ergänzt, um die Verlustleistung PR (Produkt Strom mal Spannung) des Resonators RE zu erfassen, wobei der Resonator RE auf dem Sollwert der Leistung PRS gehalten wird.

Im Messbeispiel gemäß Fig. 4 ist auf der Abszisse die Zeit t aufgetragen und auf der Ordinate die Resonanzfrequenz R (durchgezogene Linien) sowie die Dämpfung D (strichlierte Linien). Die Frequenz- und Dämpfungswerte sind für unterschiedliche, jeweils während der Messung konstant gehaltene Werte für den Resonatorstrom ($0,5$ mA, 2 mA, 12 mA und 30 mA) aufgetragen. Demnach fallen die Messkurven R und D im ersten Messbereich, bei noch unbeladenem Resonator für die unterschiedlichen Resonatorstromwerte zusammen und spalten sich nach der ersten Beladung B_1 sowie nach der zweiten Beladung B_2 in unterschiedlicher Weise für die genannten Werte des Resonatorstroms auf und bilden eine Kurvenschar. Aus der Art des Kurvenverlaufs bzw. aus der Größe und Art der Aufspaltung der Kurven bei unterschiedlichem Resonatorstrom kann auf die zu bestimmenden physikalischen oder chemischen Parameter der dünnen Material-

schicht geschlossen werden. Nach der Reinigung C stellen sich wieder die Anfangswerte für die Resonanzfrequenz R und die Dämpfung D ein.

Das erfindungsgemäße Messverfahren kommt besonders bei den stark gedämpften Flüssigkeitsmikrowaagen zur Geltung. Ein weiterer Vorteil gegenüber von passiven Messmethoden, wie sie z.B. mit einem Netzwerkanalysator durchgeführt werden, ist die wählbare, aber im Messverlauf konstante Belastung des Resonators, während bei herkömmlichen Mikrowaagen im allgemeinen nur die Spannung am Resonator konstant gehalten wird und sich der Strom abhängig von der jeweiligen Impedanz eingestellt.

In Fig. 5 ist die Resonanzfrequenz R und die Dämpfung D als Funktion des Resonatorstroms I zum Zeitpunkt t_1 des Diagramms in Fig. 4. dargestellt. Bei gleicher Beladung des Resonators sinkt die Resonanzfrequenz R bzw. steigt die Dämpfung D mit steigendem Resonatorstrom I. Die Messkurven können nach entsprechender Kalibrierung zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter einer dünnen Materialschicht auf dem piezoelektrischen Resonator herangezogen werden.

Besonders vorteilhaft bei Kristallwaagen ist die Verwendung von GaPO_4 als Resonatormaterial, da die Dämpfungen niedriger, die Frequenzänderungen bei Beladung jedoch höher sind, als bei vergleichbaren Quarzresonatoren.

Die Erfindung zeichnet sich insbesondere durch folgende Punkte aus:

- 1) Die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung wird in Abhängigkeit von der elektrisch messbaren Resonatoranregung (drive level) eines piezoelektrischen Resonators bestimmt.
- 2) Beispielsweise wird die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung abhängig vom Strom durch den Resonator bestimmt.
- 3) Beispielsweise wird die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung abhängig von der Verlustleistung im Resonator bestimmt.
- 4) Die Phasenänderung aufgrund der Resonatorbeladung, welche eine Verschiebung der gemessenen Resonanzfrequenz verursacht, wird mit einem Phasenregelkreis kompensiert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter einer dünnen Materialschicht auf einem piezoelektrischen Resonator, wobei die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung des Resonators gemessen wird, wobei zumindest eine zur Resonatoranregung (drive level) proportionale Größe, vorzugsweise der Resonatorstrom oder die Verlustleistung des Resonators auf einen vorgebbaren Wert eingestellt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung in Abhängigkeit der zur Resonatoranregung proportionalen Größe aufgezeichnet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der piezoelektrische Resonator während eines Messvorganges, vorzugsweise in rascher zeitlicher Abfolge, mit unterschiedlichen Werten für den Resonatorstrom oder die Verlustleistung betrieben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die gleichzeitige Verwendung mehrerer Resonatoren, welche unter ansonsten weitgehend identen Messbedingungen mit unterschiedlichen Werten für den Resonatorstrom oder die Verlustleistung betrieben werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass jeder Resonator mit einem amplitudengeregelten Oszillator betrieben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung in Abhängigkeit unterschiedlicher Werte der Verlustleistung des Resonators oder des Resonatorstroms als Kurvenschar aufgezeichnet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die durch die Materialschicht verursachte Phasenänderung am Resonator gemessen und mit diesem Messwert die Oszillatorkreisfrequenz auf die Resonanzfrequenz des Resonators geregelt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der bzw. die Resonatoren in Kontakt mit einer Flüssigkeit eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Resonatormaterial bevorzugt GaPO4 verwendet wird.

1/3

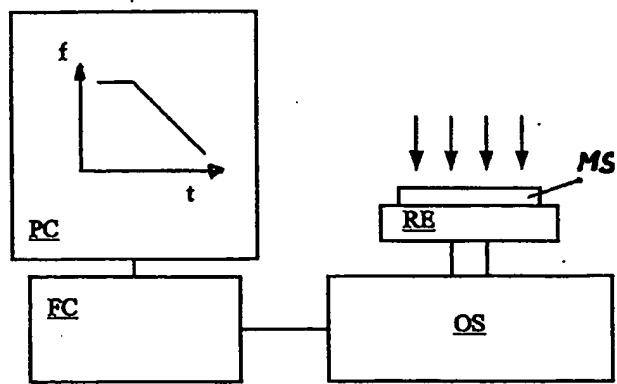


Fig. 1

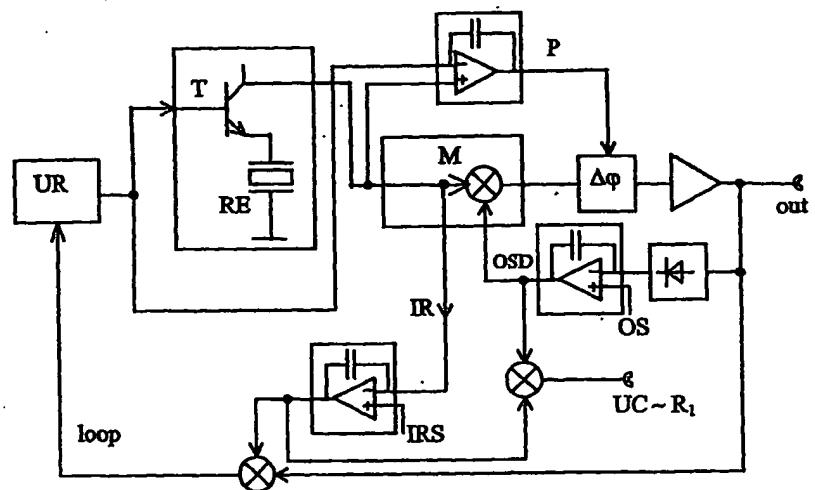


Fig. 2

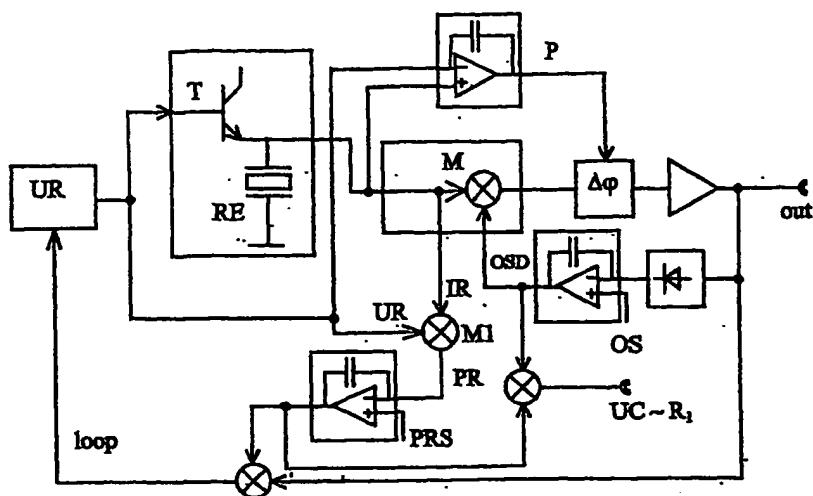


Fig. 3

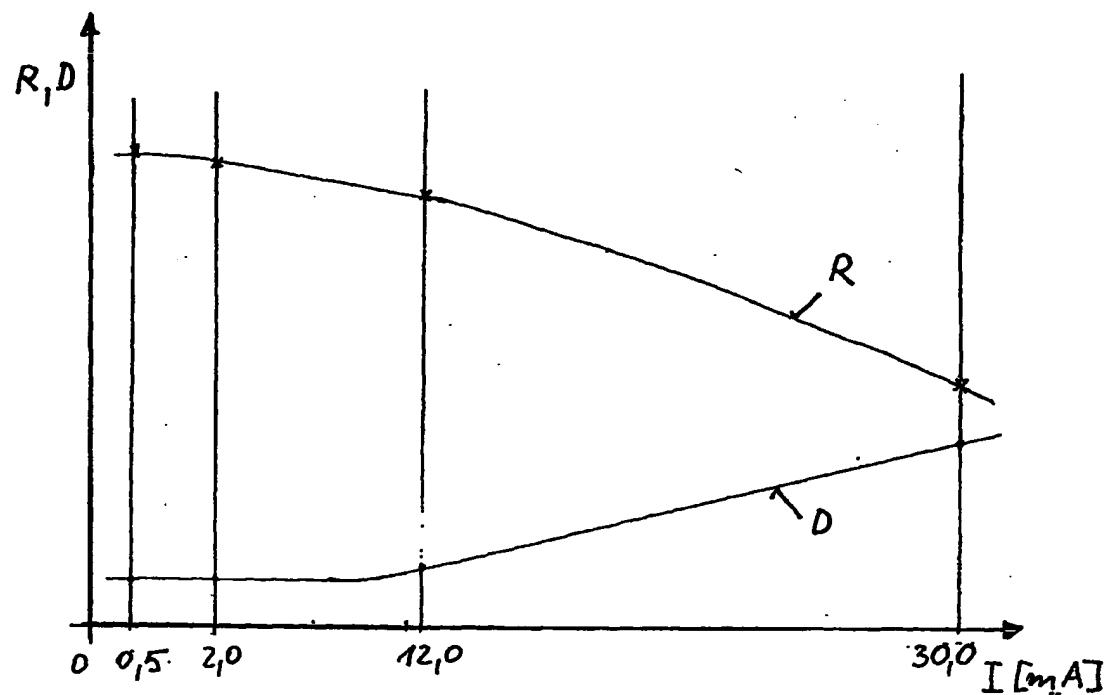
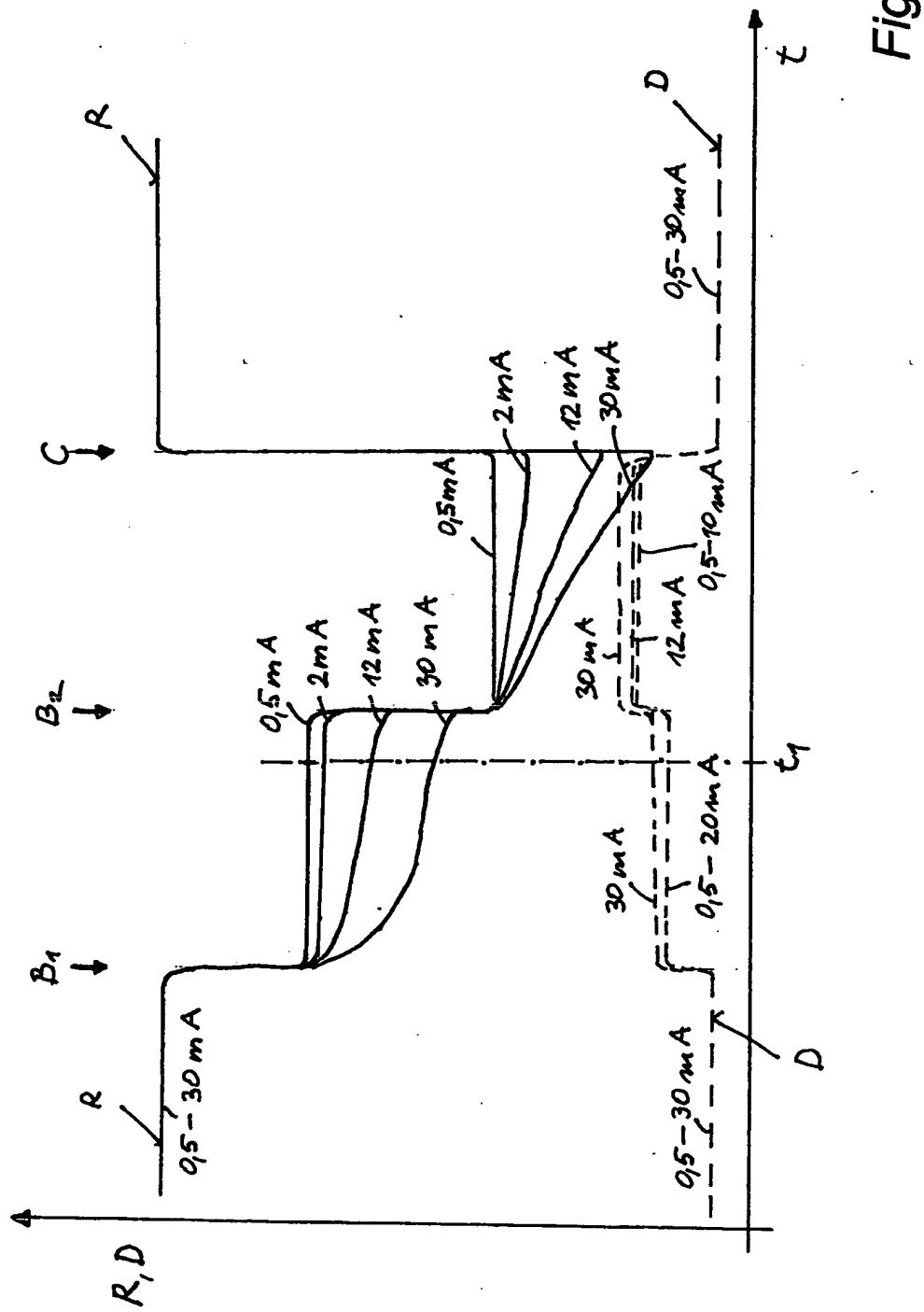


Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT 03/0034A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01N G01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 006 589 A (KROZER ANATOL ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) abstract column 1, line 28 -column 2, line 13 column 2, line 24 - line 57 column 6, line 38 - line 49	1-8
Y	NOSEK J: "A precise measurement of some nonlinear effects and its application to the evaluation of nonlinear elastic constants of quartz and GaPO ₄ /sub 4/" IEEE TRANSACTIONS ON ULTRASONICS, FERROELECTRICS AND FREQUENCY CONTROL, APRIL 2003, IEEE, USA, vol. 50, no. 4, pages 386-391, XP002274401 ISSN: 0885-3010 the whole document	1-8

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

22 March 2004

Date of mailing of the International search report

02/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bockstahl, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatlonal Application No
PCT/AT 03/00334

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 058 109 A (MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD ;OYAMA NOBORU (JP)) 6 December 2000 (2000-12-06) abstract; figure 1A	3
A	WO 98 41820 A (FREDRIKSSON CLAES ;KROZER ANATOL (SE); HOEOEK FREDRIK (SE); KASEMO) 24 September 1998 (1998-09-24) page 2, line 35 -page 4, line 11 page 4, line 4 - line 7	1-8
A	WO 00 25118 A (PAYNE RICHARD ;PAUL FRANK (GB); PAVEY KARL (GB); SMITHKLINE BEECHA) 4 May 2000 (2000-05-04) page 3, line 28 -page 4, line 8	1-8
A	US 4 783 987 A (DANIELSON J D SHELDON ET AL) 15 November 1988 (1988-11-15) abstract	1-8
A	CHAGNARD C ET AL: "AN ELECTRONIC OSCILLATOR WITH AUTOMATIC GAIN CONTROL: EQCM APPLICATIONS" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. B32, no. 2, 1 May 1996 (1996-05-01), pages 129-136, XP000636389 ISSN: 0925-4005 abstract	1-8
A	US 4 788 466 A (BEELER THEODORE L ET AL) 29 November 1988 (1988-11-29) cited in the application abstract	1-8
T	BENES E ET AL: "Sensors based on piezoelectric resonators" SENSORS AND ACTUATORS A, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 48, no. 1, 1 May 1995 (1995-05-01), pages 1-21, XP004303567 ISSN: 0924-4247 the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International

Application No

PCT/AT 03/00334

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6006589	A 28-12-1999		SE 504199 C2 AU 5783796 A DE 69610183 D1 DE 69610183 T2 EP 0775295 A1 SE 9501653 A WO 9635103 A1		02-12-1996 21-11-1996 12-10-2000 21-06-2001 28-05-1997 05-11-1996 07-11-1996
EP 1058109	A 06-12-2000		WO 0026636 A1 AU 737757 B2 AU 9651898 A CA 2282703 A1 EP 1058109 A1 US 6544478 B1		11-05-2000 30-08-2001 22-05-2000 02-05-2000 06-12-2000 08-04-2003
WO 9841820	A 24-09-1998		AU 6431898 A SE 9701007 A WO 9841820 A1		12-10-1998 18-09-1998 24-09-1998
WO 0025118	A 04-05-2000		WO 0025118 A1 EP 1125117 A1 JP 2002528715 T US 2004020275 A1 US 6647764 B1		04-05-2000 22-08-2001 03-09-2002 05-02-2004 18-11-2003
US 4783987	A 15-11-1988		NONE		
US 4788466	A 29-11-1988		NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatior
Aktenzeichen
PCT/AT 03/00334

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01N5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G01N G01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 006 589 A (KROZER ANATOL ET AL) 28. Dezember 1999 (1999-12-28) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 28 - Spalte 2, Zeile 13 Spalte 2, Zeile 24 - Zeile 57 Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 49	1-8
Y	NOSEK J: "A precise measurement of some nonlinear effects and its application to the evaluation of nonlinear elastic constants of quartz and GaPO ₄ "/ IEEE TRANSACTIONS ON ULTRASONICS, FERROELECTRICS AND FREQUENCY CONTROL, APRIL 2003, IEEE, USA, Bd. 50, Nr. 4, Seiten 386-391, XP002274401 ISSN: 0885-3010 das ganze Dokument	1-8

-/-

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*V* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
22. März 2004	02/04/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bockstahl, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatior
Aktenzeichen
PCT/AT 03/00334

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 058 109 A (MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD ;OYAMA NOBORU (JP)) 6. Dezember 2000 (2000-12-06) Zusammenfassung; Abbildung 1A	3
A	WO 98 41820 A (FREDRIKSSON CLAES ;KROZER ANATOL (SE); HOEOEK FREDRIK (SE); KASEMO) 24. September 1998 (1998-09-24) Seite 2, Zeile 35 -Seite 4, Zeile 11 Seite 4, Zeile 4 - Zeile 7	1-8
A	WO 00 25118 A (PAYNE RICHARD ;PAUL FRANK (GB); PAVEY KARL (GB); SMITHKLINE BEECHA) 4. Mai 2000 (2000-05-04) Seite 3, Zeile 28 -Seite 4, Zeile 8	1-8
A	US 4 783 987 A (DANIELSON J D SHELDON ET AL) 15. November 1988 (1988-11-15) Zusammenfassung	1-8
A	CHAGNARD C ET AL: "AN ELECTRONIC OSCILLATOR WITH AUTOMATIC GAIN CONTROL: EQCM APPLICATIONS" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, Bd. B32, Nr. 2, 1. Mai 1996 (1996-05-01), Seiten 129-136, XP000636389 ISSN: 0925-4005 Zusammenfassung	1-8
A	US 4 788 466 A (BEELER THEODORE L ET AL) 29. November 1988 (1988-11-29) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-8
T	BENES E ET AL: "Sensors based on piezoelectric resonators" SENSORS AND ACTUATORS A, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, Bd. 48, Nr. 1, 1. Mai 1995 (1995-05-01), Seiten 1-21, XP004303567 ISSN: 0924-4247 das ganze Dokument	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internation

Utenszeichen

PCT/AT 03/00334

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6006589	A	28-12-1999	SE	504199 C2		02-12-1996
			AU	5783796 A		21-11-1996
			DE	69610183 D1		12-10-2000
			DE	69610183 T2		21-06-2001
			EP	0775295 A1		28-05-1997
			SE	9501653 A		05-11-1996
			WO	9635103 A1		07-11-1996
EP 1058109	A	06-12-2000	WO	0026636 A1		11-05-2000
			AU	737757 B2		30-08-2001
			AU	9651898 A		22-05-2000
			CA	2282703 A1		02-05-2000
			EP	1058109 A1		06-12-2000
			US	6544478 B1		08-04-2003
WO 9841820	A	24-09-1998	AU	6431898 A		12-10-1998
			SE	9701007 A		18-09-1998
			WO	9841820 A1		24-09-1998
WO 0025118	A	04-05-2000	WO	0025118 A1		04-05-2000
			EP	1125117 A1		22-08-2001
			JP	2002528715 T		03-09-2002
			US	2004020275 A1		05-02-2004
			US	6647764 B1		18-11-2003
US 4783987	A	15-11-1988	KEINE			
US 4788466	A	29-11-1988	KEINE			